

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-226414

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

B01J 29/068
B01D 53/94
B01J 29/44
F01N 3/10

(21)Application number : 10-338614

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : KUROKAWA TAKAHIRO
WATANABE YASUTO
KAMIOKA TOSHITSUGU
MURAKAMI HIROSHI

(30)Priority

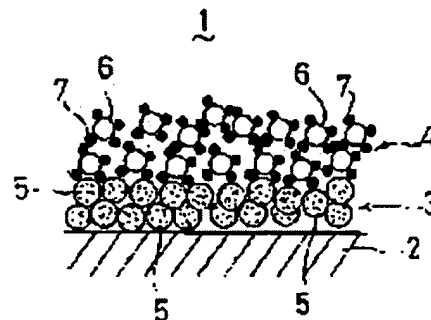
Priority number : 09342421 Priority date : 12.12.1997 Priority country : JP

(54) EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make efficiently removable NO_x in exhaust gas by disposing a zeolite-catalyst layer outside a CeO₂-contg. catalyst layer from a carrier.

SOLUTION: An inner catalyst layer 3 and an outer catalyst layer 4 are laminated on the surface of a carrier 2 having a honeycomb structure to obtain the objective exhaust gas purification catalyst 1 for a diesel engine. The inner catalyst layer 3 present on the carrier 2 side is formed from a ceria layer consisting of ceria (CeO₂) 5 and a binder which binds and holds the ceria 5 on the carrier 2. The outer catalyst layer 4 remoter from the carrier 2 is formed from a Pt exchanged zeolite layer consisting of a Pt exchanged zeolite obtd. by carrying Pt



BEST AVAILABLE COPY

7 on a zeolite 6 by ion exchange and a binder which binds and holds the Pt exchanged zeolite on the surface of the inner catalyst layer 3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-226414

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 29/068	Z A B	B 0 1 J 29/068 Z A B A
B 0 1 D 53/94		29/44 A
B 0 1 J 29/44		F 0 1 N 3/10 A
F 0 1 N 3/10		B 0 1 D 53/36 1 0 2 B
		1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-338614	(71) 出願人	000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)11月30日	(72) 発明者	黒川 貴弘 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-342421	(72) 発明者	渡辺 康人 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)12月12日	(72) 発明者	上岡 敏嗣 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 前田 弘 (外1名)

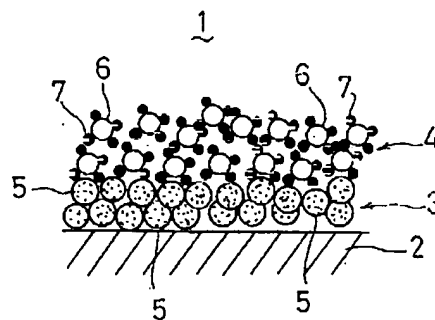
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】高価な材料を多量に使用せずとも、酸素濃度が理論空燃比よりも高い所謂リーン雰囲気において、その排気ガス中のNO_xを効率良く浄化することができる触媒を提供する。

【解決手段】担体2の表面に内側と外側の二層の触媒層3、4を形成する。内側触媒層3をセリア5によって形成し、外側触媒層4をPt7がゼオライト6にイオン交換法によって担持されている触媒によって形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトを含有する触媒層と、 CeO_2 を含有する層とが設けられ、上記ゼオライトを含有する触媒層が、上記 CeO_2 を含有する層よりも担体からみて外側に配置されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 担体に、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトを含有する触媒層と、 CeO_2 を含有する層とが設けられ、上記ゼオライトを含有する触媒層が、上記 CeO_2 を含有する層よりも担体側に配置されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記 CeO_2 が担体に担持されている量Aと、上記Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトが担体に担持されている量Bとの重量比率A/Bが $1/9 \sim 7/3$ である請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記 CeO_2 が、CeとZrとの複合酸化物の形態で含まれている請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 担体に、排気ガス中のHCをクラッキングし該クラッキングされたHCにより排気ガス中の NO_x を還元する触媒層と、酸素吸蔵剤を含有する層とが設けられていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 担体に、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトと CeO_2 とが担持されてなり、上記Ptの担体1L当たりの担持量が0.27~1.13gである排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 担体に、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトと CeO_2 とが混合されて担持されている請求項6に記載されている排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジン等の排気ガスを浄化するための排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】特開平6-262089号公報には、理論空燃比よりも酸素濃度が高い排気ガス中の NO_x （窒素酸化物のこと）を浄化するための触媒として、ハニカム担体上に、 CeO_2 （酸化セリウム）と活性アルミナとの混合物を主成分とし貴金属成分を含まない第1コート層を形成し、さらにその上にCu又はCoをイオン交換によって担持させたゼオライト粉末を主成分とする第2コート層を形成してなるものが開示されている。これは、排気ガス温度が低いうちから第1コート層で酸化触媒反応を開始させ、その反応熱で第2コート層を加熱す

ることにより、高酸素濃度下において NO_x 浄化に関する触媒の低温活性を高めようとするものである。

【0003】特開平7-213910号公報には、理論空燃比付近の排気ガス中のHC（炭化水素のこと）を低温から浄化するための触媒として、担体上にゼオライト層を形成し、その上にPt、Pd及びRhからなる群より選ばれた少なくとも1種を活性セリア又は活性アルミナに担持させてなる触媒層を形成してなるものが開示されている。これは、排気ガス温度が低いときはゼオライト層によってHCを吸着させ、該吸着したHCが排気ガス温度の上昇によって脱離するころには、その上の触媒層が活性になっているから、この脱離するHCを触媒層によって浄化させようとするものである。

【0004】特開平6-142519号公報には、CuとPdの少なくとも1種以上の金属でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる第1層、活性セリア及び／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPtとPdの1種以上を担持させた第2層、及び触媒成分としてRhを含む第3層を、モノリス担体上に順に積層した炭化水素吸着触媒が開示されている。これは、HC酸化触媒層（第2層）をHC吸着層（第1層）の外側に設けることによってその早期昇温を図り、第1層からHCが脱離されるときに第2層がこれを浄化することができるようにしたものであり、また、第3層は触媒の耐熱性向上のために設けられている。また、第2層の活性セリアはPtの酸化活性を高めるために採用されている。

【0005】特開平7-24333号公報には、触媒担体の上に上下2層の触媒層を備え、上層はPtが担持されたH型ZSM-5と CeO_2 との混合物で構成され、下層はPtが担持されたH型ZSM-5で構成されている NO_x 浄化用触媒が開示されている。これは、上層に CeO_2 を含ませることによってPtの触媒反応性（HC酸化能）を低下させ、これにより上層でHCが完全酸化されることを防止し、該上層で得られるHC燃焼中間生成物（部分酸化したもの）を利用して NO_x を効率良く還元分解するようにしたものである。

【0006】特開平8-131838号公報には、Ptをイオン交換法によって担持させたゼオライトと CeO_2 とを混合して担体に担持させてなる NO_x 浄化用触媒が開示されている。この公報には、担体1L当たりの触媒担持量を150g、該触媒におけるPtイオン交換担持ゼオライトの濃度を30wt%あるいは20wt%、該Ptイオン交換担持ゼオライトにおけるPt濃度を8.7wt%とすること（従って、担体1L当たりのPt担持量は約3.9gあるいは2.61gである）が記載されている。この触媒は、 CeO_2 が NO_x 吸着能を有する点に着目し、これとPtイオン交換担持ゼオライトとを組み合わせることによって NO_x 浄化能を高めようとしたものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記Cu又はCoをゼオライトにイオン交換によって担持させたNO_x浄化用触媒（特開平6-262089号公報）は、その活性を発現する温度が高く（350℃以上）、セリアや活性アルミナを併用しても、酸素濃度が理論空燃比よりも高い所謂リーン雰囲気では、300℃以下の低い温度からNO_xを効率良く浄化することはできない。これに対して、触媒金属としてPt等の貴金属を用いこれをゼオライトに担持させた場合（特開平7-213910号公報）には、その触媒は比較的低い温度から活性を発現するが、高いNO_x浄化率を得ることは難しく、また、貴金属使用量も多くなって高価な触媒になる傾向があった。

【0008】また、Ptをセリアに担持させた触媒（特開平6-142519号公報）にあつてはHCの浄化には効果があつてもNO_xの浄化には適さない。また、上層をPtが担持されたH型ZSM-5とCeO₂との混合物で構成し下層をPtが担持されたH型ZSM-5で構成したNO_x浄化用触媒（特開平7-24333号公報）も高いNO_x浄化率を期待することはできない。Ptをイオン交換法によって担持させたゼオライトとCeO₂とを混合して担体に担持させてなるNO_x浄化用触媒（特開平8-131838号公報）は、比較的多量のPtを含むことから、当該触媒の酸化作用が強くなり、NOがNO₂に酸化されてしまい、NO_xをN₂に還元浄化するには不向きと考えられる。

【0009】そこで、本発明は、貴金属等の触媒金属やゼオライトなど高価な材料を多量に使用せずとも、酸素濃度が理論空燃比よりも高い所謂リーン雰囲気において、その排気ガス中のNO_xを効率良く浄化することができる触媒を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】そのために、本発明者は、Ptをイオン交換法によってゼオライトに担持させ、これと安価なセリアとを組み合わせ、この両者を担体上に層状に設けることにより、またはPt量を限定することにより、所期の効果を得た。

【0011】すなわち、この出願の発明に係る排気ガス浄化用触媒は、担体に、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトを含有する触媒層と、CeO₂を含有する層とが設けられていて、上記ゼオライトを含有する触媒層が、上記CeO₂を含有する層よりも担体からみて外側に配置されていることを特徴とする。

【0012】この触媒によれば、空燃比リーン（例えばディーゼルエンジンでは排気ガス中の酸素濃度10%以上、ガソリンエンジンでは同じく4%以上、A/F>22）の雰囲気においても、比較的低い温度で高いNO_x浄化率が得られる。

【0013】この理由は定かでないが、基本的には、Ptがゼオライトにイオン交換法によって担持されている

触媒成分が、排気ガス中の大型のHC（例えば炭素数12～20のHC）を小型の活性の高いHC（オレフィン等）にクラッキングする働きをするとともに、このクラッキングされたHCを利用して排気ガス中のNO_xを還元浄化する働きを考えると考えられる。これに対して、CeO₂は、排気ガス中の酸素を吸蔵し、Ptイオン交換ゼオライトのクラッキングやNO_xの還元に適した雰囲気形成する働きを考えると考えられる。すなわち、上記Ptイオン交換ゼオライトのクラッキング作用、NO_x還元作用及びCeO₂の酸素吸蔵作用が相互に働きあつてNO_x浄化に好結果を生むものと考えられる。

【0014】上記Ptイオン交換ゼオライトとCeO₂とは、単に混合せずに当該発明のように層状に設けることが高いNO_x浄化率を得るうえで有利になる。従つて、その積層形態は、当該発明のような形態に限らず、これとは逆に上記Ptイオン交換ゼオライトを含有する触媒層が、上記CeO₂を含有する層よりも担体側（内側）に配置された形態であってもよい。なお、混合型については後述する。

【0015】上記積層型とした方が混合型よりもNO_x浄化率は高くなる理由は定かでないが、Ptイオン交換ゼオライト及びCeO₂はそれぞれある程度まとまった量で存在することによって各々の作用を十分に発揮することができ、それによってNO_x浄化に好ましい相互作用を呈するものと考えられる。

【0016】また、積層型とする場合は、上記Ptイオン交換ゼオライトを含有する触媒層が、上記CeO₂を含有する層よりも外側に配置されるようにすることが好ましい。これは、CeO₂を含有する層が外側になると、該層が剥離し易くなるという問題があるからである。

【0017】また、上記積層型においては、上記CeO₂が担体に担持されている量Aと、上記Ptイオン交換担持ゼオライトが担体に担持されている量Bとの重量比率は、実験によれば、A/B=1/9～7/3であることが好適である。CeO₂の担持比率が低くなりすぎると、該CeO₂による酸素吸蔵効果が十分に発揮されないと考えられ、Ptイオン交換ゼオライトの担持比率が低くなりすぎると、HCのクラッキング及びNO_xの還元という基本的な触媒作用が十分に発揮できなくなると考えられる。

【0018】また、以上の説明から、担体に、排気ガス中のHCをクラッキングし該クラッキングされたHCにより排気ガス中のNO_xを還元する触媒層と、酸素吸蔵剤を含有する層とが設けられている排気ガス浄化用触媒は、空燃比リーンの雰囲気において比較的低い温度からNO_xを効率良く還元浄化する好適な手段となることが明らかであろう。

【0019】上記Ptイオン交換ゼオライトとCeO₂とを積層型にしない場合、例えば、両者を混合して担体

に担持する場合、上記Ptの担体1L当たりの担持量を、0.27~1.13gとすると、NO_x浄化率が顕著に高くなる。この点は後述する実験例で明確になる。

【0020】このような顕著な効果が得られる理由は定かでないが、Pt量が0.27g未満ではNO_x浄化に寄与するPtが少なすぎると考えられる。また、Ptは酸化反応促進の働きと還元反応促進の働きとがあり、Pt量が1.13gを越えると、その酸化反応促進の働きが強くなって、NO_xの還元浄化に不利になること、あるいはHCが完全酸化されてNO_xの還元剤として有効に働かなくなることが考えられる。

【0021】また、積層型の場合は、担体に対するコーティングを各層ごとに行う必要があるのに対し、混合型にすると、コーティング工程が簡単になる利点がある。

【0022】ここに、このPtは、Rh、Irなど他の貴金属ないしは遷移金属と併用することができる。ゼオライトとしては、MFIが好適であり、β型やY型(FAU)など他のゼオライトを用いることも可能である。CeO₂については、セリア(酸化セリウム)の形であっても、CeとZrとの複合酸化物の形であってもよい。セリアを用いる方がNO_x浄化率を高める上では有利になる。但し、セリア自体は耐熱性が低いのに対し、CeとZrとの複合酸化物の形にすると耐熱性が高くなる。

【0023】上記セリアとしては、粒子径が2~4μmで比表面積が100m²/g前後の標準セリアや、粒子径が0.8~1.2μmで比表面積が150m²/g前後の微粉セリアを用いることができる。

【0024】また、以上に説明したような触媒は、ディーゼルエンジンの排気通路に配置されて該ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものであることが好適である。この排気ガスはその空燃比がリーンであるが、そのNO_xを効率良く浄化することができるからである。

【0025】

【発明の効果】従って、本発明によれば、Ptがイオン交換法によって担持されているゼオライトとCeO₂とを組み合わせ、積層型とし、あるいは担体1L当たりのPt量を0.27~1.13gとしたから、空燃比リーンの雰囲気においても、また排気ガス温度が低い場合であっても高いNO_x浄化率が得られる。

【0026】

【発明の実施の形態】(触媒構造について)図1に示すディーゼルエンジン用排気ガス浄化用触媒1は、担体2の表面に内側触媒層3と外側触媒層4の二層が形成された積層型である。担体2は、コージェライト製のハニカム構造のモノリス担体である。担体2側に存する内側触媒層3は、セリア(CeO₂)5と、該セリア5を結合するとともに担体2に保持するバインダ(図示省略)とよりなるセリア層によって形成されている。担体2から

みて外側に存する外側触媒層4は、ゼオライト6にPt(白金)7をイオン交換法によって担持してなるPt交換ゼオライトと、該Pt交換ゼオライトを結合するとともに内側触媒層3の表面に保持するバインダ(図示省略)とよりなるPt交換ゼオライト層によって形成されている。各触媒層のバインダには例えば水和アルミナを使用する。

【0027】図2に示すディーゼルエンジン用排気ガス浄化用触媒8も、担体2の表面に内側触媒層3と外側触媒層4とが形成されてなる積層型であるが、内側触媒層3が上記Pt交換ゼオライト層によって構成され、外側触媒層4が上記セリア層によって構成されている点で、図1の触媒1と相違する。

【0028】図3に示すディーゼルエンジン用排気ガス浄化用触媒9は、担体2の表面に、上記ゼオライト6にPt(白金)7をイオン交換法によって担持してなるPt交換ゼオライトと、セリア5と、バインダとの混合物よりなる触媒層が形成されているものであり、混合型である。

【0029】(触媒の製法について)図1に示す触媒1は次のようにして調製することができる。

【0030】まず、内側触媒層を形成するために、セリアとバインダとを重量比5:1の割合で混合し、これに水を加えて混合することによってスラリーを調製する。このスラリーを担体にウォッシュコートし、これを120~150℃(例えば130℃)の温度で乾燥し、さらに450~600℃の温度(例えば500℃で2時間)で焼成する。

【0031】次に、外側触媒層を形成するために、Pt交換ゼオライトとバインダとを重量比5:1の割合で混合し、これに水を加えて混合することによってスラリーを調製する。このスラリーを上記内側触媒層が形成された担体にウォッシュコートし、その後の乾燥及び焼成は上記内側触媒層の場合と同様に行なう。

【0032】上記Pt交換ゼオライトは次のようにして調製する。ゼオライトに、その10~50倍量の範囲で適量(例えば10倍量)の蒸留水(純水)を加えて加熱する。次に、その温度が90~100℃の範囲の適温(例えば90℃)に達した時点で、これに例えば所定量のPtアンミン錯体(Pt錯体であればよい。)を加え、この混合物を上記温度で3時間保持する。この後、この混合物に対して、洗浄処理と、150℃程度での乾燥処理と、200~500℃の範囲内の適温(例えば、300℃や350℃)での焼成処理とを施す。

【0033】図2に示す触媒8については、上記図1に示す触媒1における内側触媒層と外側触媒層とを形成する手順を逆にすればよい。

【0034】図3に示す混合型触媒9については、Pt交換ゼオライトとセリアとを適宜の比率で混合し、これにこの混合物の総量の例えば1/5量のバインダ及び適

量の水を加えて混合することによってスラリーを調製する。このスラリーを担体にウォッシュコートし、その後の乾燥及び焼成は先に説明した触媒と同様にして行なう。

【0035】(触媒のNO_x浄化特性について)

—供試触媒—

図1に示す積層型触媒、図2に示す積層型触媒及び図3に示す混合型触媒の各々について、セリア量とPt交換ゼオライト量との重量比率が異なる数種類の供試触媒を調製し、さらにPt交換ゼオライトのみでセリア量が零の比較触媒を調製し、NO_x浄化率を評価した。

【0036】すなわち、各供試触媒では、セリアとして標準セリアを採用し、Pt交換ゼオライトについては、ゼオライトとしてMFIを採用し、Ptの濃度が約0.37%となるように調製した。担体1L当りの触媒のウォッシュコート量(焼成後の量である。但しバインダ量を除く。)は、いずれの供試触媒も135gとなるようにした。

【0037】従って、上記比較触媒では、その担体1L当りのPtの担持量が0.5g(0.0037×135g)となる。また、例えば、セリア量:Pt交換ゼオライト量=3:7の触媒では、セリアのウォッシュコート

量が40.5g/L、Pt交換ゼオライトのウォッシュコート量が94.5g/Lとなり、その結果、Pt担持量は約0.35g(0.0037×94.5g)となる。このセリア量とPt交換ゼオライト量との比率については、表1に示すように、図1及び図2の各積層型触媒に関しては、(1:9)、(3:7)、(5:5)、(7:3)の4種類を採用し、図3の混合型触媒に関しては、これに(9:1)の比率を加えた5種類を採用した。

【0038】なお、不純物量はいずれの供試触媒も1%以下である。この点は後述する供試触媒も同じである。

【0039】—NO_x浄化率の測定—

上記各供試触媒についてリグテストでNO_x浄化率を測定した。すなわち、模擬排気ガスとしては、プロピレンが170ppmC、NO_xが170ppm、COが200ppm、SO₂が100ppm、O₂が10%含まれているHeガスをうい、空間速度を85000h⁻¹として、ガス温度250℃、275℃、300℃でNO_x浄化率(NO_xのN₂への転化率)を測定し、その平均値を求めた。結果は表1に示されている。

【0040】

【表1】

		セリア:Pt交換ゼオライト					
		1:9	3:7	5:5	7:3	9:1	0:10
担体1L当りのPt量		0.45g	0.35g	0.25g	0.15g	0.05g	0.50g
NO _x 浄化率(%)	混合型	40	32	17	18	16	33 (比較触媒)
	積層型 (セリア内側)	44	44	41	38		
	積層型 (セリア外側)	45	43	42	36		

【0041】表1によれば、混合型触媒の場合は、セリア量とPt交換ゼオライト量との比率が1:9のときにセリアを含まない比較触媒よりもNO_x浄化率が高くなっており、積層型触媒の場合はすべて比較触媒よりもNO_x浄化率が高くなっているが、セリアの比率が低い方がNO_x浄化率は高くなっている。これから、本発明は混合型及び積層型のいずれにおいても有効であること、但し、混合型にする場合にはセリアの比率を低くすべきであること、積層型にする場合には、担体1L当たりのセリア量AとPt交換ゼオライト量Bとの重量比率を、A/B=1/9~7/3とすれば良く、特にセリアの比率を低くする方が良いことがわかる。

【0042】—Pt交換ゼオライトに組み合わせる他の

触媒材についての検討—図1に示す積層型触媒における内側触媒層の種類を変えて先の場合と同様にして触媒を調製し、NO_x浄化率を評価した。内側触媒層の種類は、Ce(セリウム)とZr(ジルコニウム)との複合酸化物、酸化ジルコニウム及び酸化ランタンの3種類である。いずれの供試触媒も、内側触媒層(複合酸化物等)と外側触媒層(Pt交換ゼオライト)との比率は7:3である。また、複合酸化物としては、CeO₂:ZrO₂の比率が9:1のものと3:1のものとを準備した。結果は、先に説明した内側触媒層がセリア層である触媒及び比較触媒と合わせて表2に示されている。

【0043】

【表2】

	内側触媒層の種類					
	セリア	Ce-Zr複合酸化物		ZrO ₂	La ₂ O ₃	なし
		CeO ₂ :ZrO ₂ =9:1	CeO ₂ :ZrO ₂ =3:1			
NO _x 浄化率(%)	38	36	35	32	30	33
備考	外側触媒層: Pt交換ゼオライト, 内側触媒層: 外側触媒層=7:3					

【0044】表2によれば、複合酸化物にした場合には、セリアを用いた場合よりもNO_x浄化率が低くなるが、それでも先の比較触媒よりは良い結果を示しており、この複合酸化物を用いた場合も有用であることがわかる。なお、酸化ジルコニウムを用いた場合、及び酸化ランタンを用いた場合はいずれも比較触媒よりNO_x浄化率が低くなっている。

【0045】-図1の触媒構成におけるPtとCuとの比較-

図1の触媒構成において、そのPtに変えてCuをゼオライト(MFI)にイオン交換法によって担持させた比較触媒1(CeO₂:Cu交換ゼオライト=1:9、担体1L当たりのCu担持量4.55g)、比較触媒2(CeO₂:Cu交換ゼオライト=3:7、担体1L当たりのCu担持量5.85g)、並びにCeO₂の触媒層を備えない比較触媒3(CeO₂:Cu交換ゼオライト=0:10、担体1L当たりのCu担持量6.5g)

を調製し、そのNO_x浄化率を測定した。その測定方法及び条件は表1の場合と同じである。また、Cu交換ゼオライトの調製法は次の通りである。所定量のゼオライトを秤量する。このゼオライトの有するイオン交換サイトのモル数に対して2~5倍量にあたるCuを秤量する。このCu原料としては硝酸塩または酢酸塩を用いる。Cu原料を上記ゼオライトの5~20倍量の水に溶かし、水溶液を作る。この水溶液に上記ゼオライトを加えて8時間攪拌する。水溶液温度は室温~50℃とする。その後放冷し、水洗、乾燥、焼成を順に行なう。乾燥温度は150℃、焼成は温度500℃で2時間とする。

【0046】結果はPt交換ゼオライトの場合と対比して表3に示す。

【0047】

【表3】

CeO ₂ :イオン交換ゼオライト		NO _x 浄化率	
		Pt ⁴⁺ /Z	Cu ⁴⁺ /Z
1	9	44%	11.1%
3	7	44%	11.2%
備考	Pt ⁴⁺ /Z; Ptイオン交換ゼオライト		
	Cu ⁴⁺ /Z; Cuイオン交換ゼオライト		

【0048】同表によれば、Ptをゼオライトにイオン交換担持させた場合の方がCuを担持させた場合よりもNO_x浄化率が格段と高くなっており、本発明の有用性を理解することができる。

【0049】-図2の触媒構成におけるPtとCuとPdとの比較-

図2の触媒構成において、そのPtに変えてCu又はPdをゼオライト(MFI)にイオン交換法によって担持させた比較触媒1(CeO₂:Cu交換ゼオライト=1:9、担体1L当たりのCu担持量4.55g)、比較触媒2(CeO₂:Pd交換ゼオライト=1:9、担体1L当たりのPd担持量5.85g)、並びにPtをイオン交換法ではなく乾固法によってゼオライト(MFI)に担持させた比較触媒3(CeO₂:Pt乾固担持ゼオライト=1:9、担体1L当たりのPt担持量1.8g)を調製し、そのNO_x浄化率を測定した。その測定方法及び条件は表1の場合と同じである。また、Pd

交換ゼオライトの調製法は次の通りである。所定量のゼオライトを秤量する。このゼオライトの4.2wt%にあたるPdを秤量する。Pd原料としてはテトラアンミン溶液(Pd(NH₃)₄Cl₂)を用いる。上記ゼオライトをその5~50倍量の水に加え、攪拌しながら加熱する。温度が90~100℃になった時点で上記Pd原料を加え、そのまま加熱攪拌を続ける(90~100℃で6時間)。その後放冷し、水洗、乾燥、焼成を順に行なう。乾燥温度は150℃、焼成は温度350℃で2時間とする。

【0050】結果はPt交換ゼオライトの場合と対比して表4に示す。

【0051】

【表4】

ゼオライト触媒種	金属担持量 (g/L)	NO _x 浄化率
Pt ⁴⁺ /Z	0.45	44%
Pt/Z	1.8	12.3%
Cu ²⁺ /Z	5.95	10.6%
Pd ²⁺ /Z	0.45	4.7%
備考		
Pt ⁴⁺ /Z ; Ptイオン交換ゼオライト		
Pt/Z ; Pt 固定担持ゼオライト		
Cu ²⁺ /Z ; Cuイオン交換ゼオライト		
Pd ²⁺ /Z ; Pdイオン交換ゼオライト		
いずれの触媒も		
CeO ₂ : イオン交換ゼオライト = 1 : 9		

【0052】同表によれば、Ptをゼオライトにイオン交換担持させた場合の方が他の比較触媒よりもNO_x浄化率が格段と高くなっており、本発明の有用性を理解することができる。

【0053】図3の触媒構成におけるPt担持量について—

図3の混合型触媒において、その担体1L当たりのPt担持量を0.09～4.5g/Lの範囲で適宜変化させ、NO_x浄化率を測定した。その測定方法及び条件は表1の場合と同じである。

【0054】結果は図4に示されている。同図によれば、Pt担持量が0.27～1.125(約1.13)g/Lでは高いNO_x浄化率が得られているが、これよりも低いPt担持量及びこれよりも高いPt担持量のいずれにおいても、NO_x浄化率が急に低くなっている。よって、混合型触媒においては、Pt担持量を0.27～1.13g/Lにすることが良いことがわかる。

【0055】なお、本実施例での測定方法ではHCとしてプロピレンを用いたが、大型HC種であるセタンにおいても本件発明の効果が得られることを確認している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型触媒の一例を示す模式的断面図。

【図2】本発明の積層型触媒の他の例を示す模式的断面図。

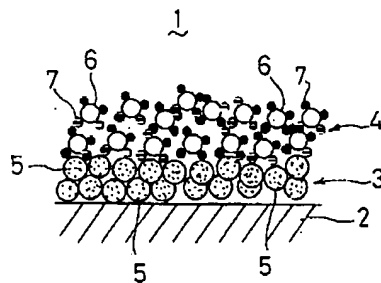
【図3】本発明の混合型触媒を示す模式的断面図。

【図4】本発明の混合型触媒におけるPt担持量とNO_x浄化率との関係を示すグラフ図。

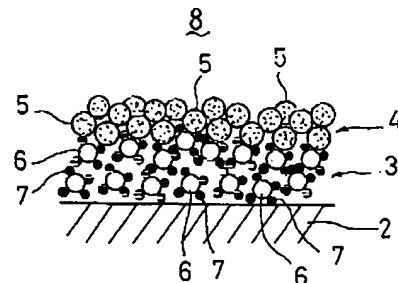
【符号の説明】

- 1, 8, 9 排気ガス浄化用触媒
- 2 担体
- 3 内側触媒層
- 4 外側触媒層
- 5 セリア
- 6 ゼオライト
- 7 Pt

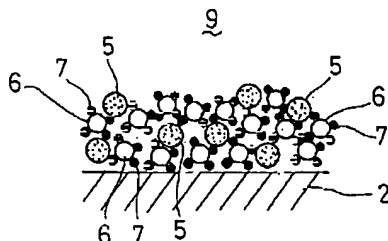
【図1】



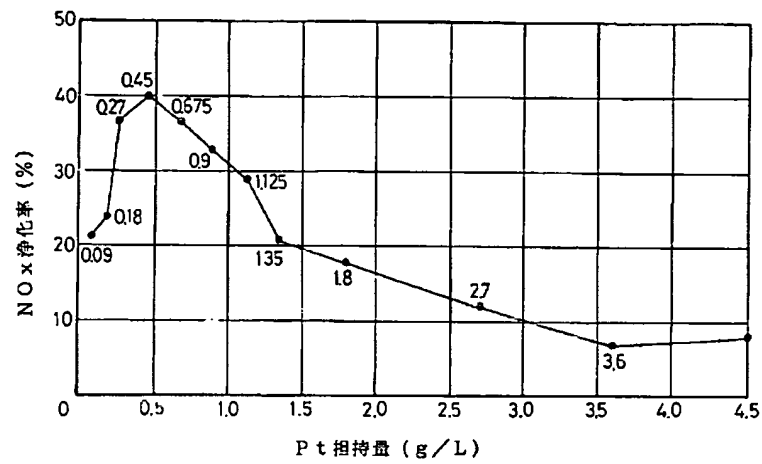
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

(72)発明者 村上 浩

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.